

1/9/1  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001848101

WPI Acc No: 1977-69120Y/ 197739

**Speck-free thermoplastic polyurethane elastomer prodn. - in a multi-screw extruder at given temps.**

Patent Assignee: BASF AG (BADI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2610980	A	19770922				197739 B
DE 2610980	B	19780112				197803

Priority Applications (No Type Date): DE 2610980 A 19760316

Abstract (Basic): DE 2610980 A

Thermoplastic polyurethane elastomers are produced continuously by reacting organic polyhydroxy cpds., diisocyanates and low m. wt. chain lengthening agents in a multi screw extruder, the temp. of the reaction mixt. between the time of its formation and its leaving the extruder reducing from 180-250 degrees C to 165-200 degrees C.

The reaction mixt. is always in the molten state, thus obviating any deposition of solid mixt. in the extruder. The mixt. has higher viscosity, thus facilitating the prodn. of a more easily mouldable extrudate. The resulting polyurethane elastomers are completely sol. and free from specks. The process is suitable for the "One Shot" or prepolymer type procedure.

Title Terms: SPECK; FREE; THERMOPLASTIC; POLYURETHANE; ELASTOMER; PRODUCE; MULTI; SCREW; EXTRUDE; TEMPERATURE

Derwent Class: A25

International Patent Class (Additional): C08G-018/08

File Segment: CPI



51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/08

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



11

## Auslegeschrift 26 10 980

21

Aktenzeichen: P 26 10 980.8-44

22

Anmeldetag: 16. 3. 76

43

Offenlegungstag: 22. 9. 77

44

Bekanntmachungstag: 12. 1. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von thermoplastischen Polyurethan-Elastomeren

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Denni, Raimond, Dr., 6700 Ludwigshafen; Flohr, Joachim, Dipl.-Ing. 6806 Viernheim; Zettler, Hans Dieter, Dipl.-Ing., 6718 Grünstadt; Eger, Knut, Dipl.-Ing. Dr., 6800 Mannheim; Krieger, Heinrich, Ing.(grad.), 6843 Biblis

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
Nichts ermittelt

DE 26 10 980 B 2

## Patentanspruch:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von thermoplastischen Polyurethan-Elastomeren durch Umsetzung von Polyäthern und/oder Polyestern, Polyesteramiden, Polycarbonaten oder Polyacetalen mit Diisocyanaten und niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Katalysatoren, Stabilisatoren, Hydrolyseschutzmitteln, Pigmenten, Entformungshilfsmitteln und anorganischen Füllstoffen, in einem Mehrschneckenextruder, Mehrschneckenextruder, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausgangsstoffe vorgemischt oder direkt am Einzug des Mehrschneckenextruders zuführt und sie bei einem abfallenden Temperaturprofil des Reaktionsgemisches von 180 bis 250°C in der Einzugszone und 165 bis 200°C am Extruderaustrag umsetzt.

Thermoplastische Polyurethan-Elastomere sind bekannt und beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, beschrieben. Sie haben gegenüber anderen Elastomertypen den Vorteil, daß sie sich nach den für die Thermoplastverarbeitung allgemein üblichen Verfahren, wie Spritzgießen, Kalandrieren und Extrudieren, verarbeiten lassen. Darüber hinaus können die thermoplastischen Polyurethan-Elastomeren auch in Preßformen oder in Spritzpreßformen zu Halbzeugen oder Formkörpern verformt werden. Eine besondere Bedeutung haben diejenigen thermoplastischen Polyurethan-Elastomere, die neben einem stark ausgeprägten thermoplastischen Charakter den zusätzlichen Vorteil haben, in bestimmten Lösungsmitteln löslich zu sein und infolgedessen neben den obengenannten Verfahren auch in Form von Lösungen, z. B. für Beschichtungszwecke, verarbeitet werden können.

Thermoplastische Polyurethan-Elastomere werden beispielsweise erhalten, indem man eine Dihydroxylverbindung, z. B. ein Polyester- oder Polyätherdiol, und ein Kettenverlängerungsmittel, z. B. ein niedermolekulares Diol, mit annähernd stöchiometrischen Mengen eines Diisocyanats umsetzt. Zur Durchführung der Reaktion sind sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Verfahren bekannt.

Es ist weiterhin bekannt, thermoplastische Polyurethan-Elastomere in Mehrschneckenextrudern herzustellen. Gemäß der DT-OS 20 59 570 werden die Reaktionskomponenten in »Präpolymer«- oder »One-Shot«-Fahrweise einem intensiv mischenden und knetenden Doppelschneckenaggregat zugeführt. Die Maschine ist dabei in einen Einzugsteil, einen Misch- und Reaktionsraum und eine Ausstoßzone unterteilt. Durch ein zur Ausstoßzone ansteigendes Temperaturprofil wird die geforderte, gleichmäßige Viskositätseinstellung für die einzelnen Maschinenbereiche erreicht. Es wird besonders Wert darauf gelegt, daß in der Einzugszone noch keine Reaktion eintritt. In der Misch- und Reaktionszone wird zur homogenen Polyurethan-Herstellung hohe Scherung und Vermischung eingestellt. Auf diese Weise sind jedoch keine knötchenfreien Produkte erhältlich.

Nach dem in der DT-OS 23 02 564 beschriebenen Verfahren werden zwar homogene, stippenfreie Produkte erhalten, das Verfahren befriedigt jedoch nicht in

jeder Hinsicht. Bereits in einer sehr frühen Reaktionsphase, wenn eine Viskosität von 200 bis 700 Poise erreicht ist, wird das Reaktionsgemisch intensiv mischenden Knetelementen bei hohen Knetfrequenzen und hohen Scherkräften unterworfen. Die Temperatur- und Reaktionsführung ist daher exakt auf die vorgegebene Schneckenengeometrie abzustimmen, damit die kritische Reaktionsphase genau an der Stelle auftritt, wo sich die Knetelemente des Extruders befinden. Das hat aber eine aufwendige und vielfach nicht problemfreie Überwachung des Reaktionsvorgangs zur Folge. Außerdem ist die Herstellung unterschiedlicher Produkttypen mit einer Schneckenengeometrie ohne wesentliche Änderung der Betriebsbedingungen nicht möglich. Darüber hinaus werden bei diesen Verfahren Gleitmittel zwingend vorgeschrieben, die jedoch nicht generell für alle Polyurethan-Anwendungen brauchbar sind. So sind Beschichtungstypen, die in Lösung weiterverarbeitet werden, nur ohne Gleitmittel einsetzbar.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die vorstehend genannten Nachteile vermieden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von thermoplastischen Polyurethan-Elastomeren durch Umsetzung von Polyäthern und/oder Polyestern, Polyesteramiden, Polycarbonaten oder Polyacetalen mit Diisocyanaten und niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Katalysatoren, Stabilisatoren, Hydrolyseschutzmitteln, Pigmenten, Entformungshilfsmitteln und anorganischen Füllstoffen, in einem Mehrschneckenextruder. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausgangsstoffe vorgemischt oder direkt dem Einzug des Mehrschneckenextruders zuführt und sie bei einem abfallenden Temperaturprofil des Reaktionsgemisches von 180 bis 250°C in der Einzugszone und 165 bis 200°C am Extruderaustrag umsetzt.

Die beschriebene Temperaturführung vermeidet vor allem feste Ablagerungen der Reaktionsprodukte im Extruder, da das Reaktionsgemisch ständig in Form von Schmelze vorliegt. Zur Düse hin senkt man die Temperatur, um unnötige thermische Beanspruchungen zu vermeiden und um ein bei höheren Viskositäten leichter ausformbares Extrudat zu erhalten. Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu hochwertigen, stippenfreien und, bei entsprechender Wahl der Ausgangsstoffe sowie des NCO:OH-Verhältnisses, vollkommen löslichen Polyurethan-Elastomeren.

Entgegen den Darlegungen in der Literatur, wonach die Urëthangruppierung bei den vorgeschlagenen Temperaturen bereits in die Ausgangsstoffe gespalten wird, wurde überraschenderweise festgestellt, daß die Polyadditionsreaktion trotz der hohen Temperaturen nicht gestört wird. Es wurde vielmehr festgestellt, daß die Reaktion erheblich beschleunigt abläuft und man dadurch die erforderliche Katalysatormenge stark reduzieren oder vollständig auf Katalysatoren verzichten kann. Es werden hydrolysebeständigere Polyurethan-Elastomeren hoher Qualität erhalten.

Als Ausgangsstoffe zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen an sich bekannte Verbindungen in Betracht.

Als Polyesteramide, Polycarbonate, Polyacetale und vorzugsweise Polyäther und/oder Polyester werden bevorzugt Dihydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 800 bis 6000, vorzugsweise von 1200 bis 3000, verwendet. Als Polyätherpolyole werden insbesondere Additionsprodukte von einem oder mehreren

Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest an ein Startermolekül, das mehrere, vorzugsweise 2 aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, eingesetzt. Geeignete Alkylenoxide sind z. B. Epichlorhydrin, 1,2-, 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran und vorzugsweise Äthylenoxid und Propylenoxid.

Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Diamine, wie Äthylendiamin, Hexamethyldiamin, Hydrazin, Polycarbonsäuren, wie Adipinsäure und Terephthalsäure, und vorzugsweise Wasser und Polyole, wie Glycerin, Trimethylolpropan und insbesondere Diole, wie Äthylenglykol, 1,2-, 1,3-Propylenglykol, Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure, und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemisch verwendet werden. Zur Herstellung der Polyesterpolyole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Dicarbonsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Dicarbonsäureanhydride oder Dicarbonsäurechloride, zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3. Gegebenenfalls kann es zweckmäßig sein, zur Polyesterherstellung zusätzlich Triole, wie Glycerin und Trimethylolpropan, mitzuverwenden.

Diisocyanate im Sinne der Erfindung sind beispielsweise 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanate sowie die entsprechenden Isomerengemische, 2,4'-, 2,2'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, 1,5- und 1,8-Diisocyanato-naphthalin, Isophorondiisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und gegebenenfalls isocyanatgruppenhaltige Präpolymere, hergestellt aus niedermolekularen Glykolen und/oder Di- bis Penta-propylenätherglykolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat. Vorzugsweise verwendet wird jedoch 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat.

Als Kettenverlängerungsmittel werden niedermolekulare, vorzugsweise difunktionale organische Verbindungen verwendet. Genannt seien beispielsweise Diamine, wie 4,4'-Diamino-diphenylmethan, Äthylendiamin, 1,6-Hexamethyldiamin und 1,4-Butylendiamin, Hydrazine, Hydrazide und vorzugsweise Glykole, insbesondere aliphatische Glykole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, 1,3-Propandiol und vorzugsweise Hexandiol-1,6 und Butandiol-1,4.

Die Ausgangsstoffe werden zweckmäßigerweise in einem NCO : OH-Verhältnis von 0,95 bis 1,2 eingesetzt. Bevorzugt wird ein NCO : OH-Verhältnis von 0,97 bis 1,05, insbesondere von ungefähr 1 : 1, eingestellt. Durch Variation des Verhältnisses von Polyhydroxyverbindung zum Kettenverlängerungsmittel können Produkte mit verschiedenen Härten erhalten werden. Die Löslichkeit des Polyurethan-Elastomeren kann durch Variation des NCO : OH-Verhältnisses entsprechend den Erfordernissen eingestellt werden. Verwendet man lineare Ausgangsverbindungen und vorzugsweise

NCO : OH-Verhältnisse von 1 : 0,98 bis 1 : 1,03, so erhält man lösliche Polyurethan-Elastomere. Verwendet man dagegen lineare und/oder polyfunktionelle Ausgangsstoffe und/oder NCO : OH-Verhältnisse größer als 1 : 1,03, so erhält man vernetzte, jedoch noch thermoplastische Endprodukte.

Die Ausgangsstoffe werden z. B. aus Aufwärme- oder Aufschmelzbehältern entnommen und über an sich bekannte Dosierpumpen mit hoher Dosiergenauigkeit dem Mehrschneckenextruder zugeführt.

Es hat sich insgesamt als zweckmäßig erwiesen, die Aufheizung der Ausgangsprodukte, mittels eines Wärmeaustauschers durchzuführen. In Verweilzeiten von 0,5 bis 3 Minuten werden die Produkte auf 180 bis 250°C erhitzt und direkt oder auch vorgemischt dem Einzug des Extruders zugeführt. Die Vormischung sorgt für ein homogenes Produkt besonders bei hohen Durchsätzen. Die Verweilzeiten im Vormischer müssen bei den vorliegenden Temperaturen unter 1 Minute liegen, da sonst die fortgeschrittene Reaktion den Austrag erschwert.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl nach der »One-Shot«- als auch nach der Präpolymerfahrweise zu betreiben. Bei »One-Shot«-Verfahren werden die Ausgangskomponenten getrennt aufgeheizt und an einer Stelle, z. B. im Vormischer oder im Extrudereinzug, zusammengegeben. Im Präpolymerverfahren werden Polyäther und/oder Polyester, Polyesteramid, Polycarbonat oder Polyacetal und Diisocyanat vorge-mischt und aufgeheizt und danach mit dem niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel zusammengegeben.

Die eigentliche Reaktion vollzieht sich in dem Mehrschneckenextruder, vorteilhaft in einem Doppelschneckenextruder. Zur Verhinderung von Ansätzen soll die Schneckengeometrie selbstreinigend sein. Der Extruder kann auf beliebige Weise beheizbar sein. Die Temperaturen des Mehrschneckenextruders werden so eingestellt, daß sie über dem Schmelzpunkt des Polyurethan-Elastomeren liegen und müssen 180 bis 250°C an der Einzugszone und am Extruderaustrag 165 bis 200°C betragen.

Knet- und Mischzonen sind so zu wählen, daß die spezifische Leistungsaufnahme des Doppelschneckenextruders einen Wert von 0,05 kWh/kg nicht überschreitet, da sonst mit zu starker mechanischer und thermischer Beanspruchung des Polymeren zu rechnen ist. Die Wahl der Schneckenelemente, der Durchsatz und die Drehzahl bestimmen die Verweilzeit des Produkts im Reaktionsraum. Bei zu kurzer Verweilzeit entstehen nicht genügend ausreagierte Produkte, die erst außerhalb des Reaktionsraums unter besonderen Maßnahmen, wie Tempern, auspolymerisieren. Zu lange Verweilzeit ist unwirtschaftlich und führt in extremen Fällen zu thermischen Schädigungen des Polymerisats. Es haben sich Verweilzeiten zwischen 0,5 und 10 Minuten, insbesondere zwischen 1 und 5 Minuten, als optimal erwiesen. Beim Verlassen des Extruders hat dann das Polyurethan-Elastomere bereits einen K-Wert von 55 bis 60, was eine Nachbehandlung nicht mehr erforderlich macht.

Zusätze, wie Katalysatoren, Stabilisatoren, Hydrolyseschutzmittel, Pigmente und Entformungshilfsmittel können gegebenenfalls in die Einzugszone oder an einer anderen Stelle in den Extruder gefördert werden. Auch anorganische Füllstoffe können direkt einkonfektioniert werden.

Die Gleichmäßigkeit des Polymerisationsablaufs kann durch Druck und Temperaturmessungen, bevor-

zugt an der Düse, durch Drehmomentmessung am Extruderantrieb und z. B. durch im Bypaß geschaltete Viskosimeter überprüft werden.

Die Polyurethan-Elastomer-Schmelze wird z. B. durch Mehrlochdüsen in Strängen extrudiert, im Wasserbad bzw. durch kalte Luft abgekühlt und dann granuliert. Es ist auch möglich, die am Extruderende austretende Schmelze durch eine Breitschlitzdüse zu einem Band auszutragen, das nachfolgend in an sich bekannter Weise mittels Kühlbändern oder Kühlwalzen abgekühlt und granuliert wird.

Die erhaltenen Granulate lassen sich nach allen für die Verarbeitung von Thermoplasten bekannten Verfahren, wie Spritzgießen, Extrudieren und Kalandrieren, verarbeiten. Die Verfahrensprodukte, die ohne oder mit nur geringem NCO-Überschuß hergestellt wurden, können außerdem in geeigneten Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Methyläthylketon und Äthylglykolacetat oder deren Mischungen gelöst und für Beschichtungszwecke eingesetzt werden.

Es ist ferner möglich, die aus dem Extruder austretende Schmelze direkt mittels formgebenden Düsen zu Profilen, Schläuchen oder Kabelummantelungen zu konfektionieren.

#### Beispiel 1a

100 Gewichtsteile eines geschmolzenen Polyesters aus Adipinsäure und Äthylenglykol (OH-Zahl 56), 77,5 Gewichtsteile geschmolzenes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 22,5 Gewichtsteile 1,4-Butandiol werden pro Zeiteinheit mit Hilfe einer Mehrfachdrehchieberkolbenpumpe getrennt über einen Vorerhitzer in die Einzugszone eines Doppelschneckenextruders mit gleichsinnig drehenden Schnecken dosiert. Im Vorerhitzer werden die 3 Ausgangsstoffe getrennt auf 210°C erhitzt. Die Verweilzeit im Vorerhitzer beträgt ca. 10 Sekunden. Im Extruder wird folgendes Temperaturprofil eingestellt:

Einzugszone	240°C
Mittelzone	220°C
Austragszone	200°C

Die Leistungsaufnahme des Extruders beträgt 0,03 kWh/kg. Die Verweilzeit der Schmelze im Extruder liegt bei 25 Sekunden. Am Ende des Extruders wird das geschmolzene Polyurethan durch mehrere runde Düsenlöcher extrudiert. Die Stränge werden in einem Wasserbad abgekühlt und granuliert. Aus dem getrockneten Granulat wurden durch Spritzgießen stippenfreie Probekörper hergestellt, an denen folgende Eigenschaften gemessen wurden:

Zugfestigkeit, N/mm <sup>2</sup> (DIN 53 504)	53
Bruchdehnung, % (DIN 53 504)	475
Weiterreißfestigkeit, N/mm (DIN 53 515)	138
Shore-Härte, D (DIN 53 505)	52
Abrieb, mm <sup>3</sup> (DIN 53 516)	45

#### Beispiel 1b

##### Vergleich

Es wurde ein Polyurethan-Elastomeres hergestellt wie im Beispiel 1a beschrieben, jedoch wurde im

Extruder folgendes Temperaturprofil eingestellt, Einzugszone 100°C; Mittelzone 220°C; Austragszone 200°C. Außerdem wurden die Ausgangsstoffe nur auf ca. 100°C vorerwärmt.

Unter diesen Bedingungen wurde ein Polyurethan-Elastomeres erhalten, das zwar praktisch die im Beispiel 1a angegebenen mechanischen Eigenschaften aufweist, jedoch sehr viele nicht aufschmelzbare Stippen enthält.

#### Beispiel 2a

100 Gewichtsteile eines Polyesters aus Adipinsäure, 1,4-Butandiol und Äthylenglykol (Verhältnis der Diöle 1:1 mit einer OH-Zahl 56, 37,8 Gewichtsteile geschmolzenes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 9,0 Teile 1,4-Butandiol werden pro Zeiteinheit mit Hilfe von Drehschieberkolbenpumpen über einen Vorerhitzer direkt in die Einzugszone eines Doppelschneckenextruders dosiert. Im Vorerhitzer werden die Ausgangsstoffe auf ca. 210°C erhitzt. Das Temperaturprofil des Extruders wird wie folgt eingestellt:

Einzugszone	240°C
Mittelzone	210°C
Austragszone	190°C

Das geschmolzene Polyurethan-Elastomere wurde in Form von Strängen mit 3 mm Durchmesser extrudiert, in einem Wasserbad abgekühlt und granuliert. Aus dem getrockneten Granulat wurde eine 25%ige Lösung in einem Dimethylformamid-Methyläthylketon-Gemisch im Gewichtsverhältnis 3:2 hergestellt, die keinerlei Stippen, Querkörper oder sonstige unlösliche Bestandteile enthielt. Aus der Lösung wurden 0,5 mm dicke Filme gegossen, an denen folgende Eigenschaften gemessen wurden:

Zugfestigkeit, N/mm <sup>2</sup> (DIN 53 504)	45
Bruchdehnung, % (DIN 53 504)	620
Weiterreißfestigkeit, N/mm (DIN 53 515)	53

#### Beispiel 2b

##### Vergleich

Es wurde ein Polyurethan-Elastomeres hergestellt wie im Beispiel 2a beschrieben, jedoch wurde im Extruder folgendes Temperaturprofil eingestellt:

Einzugszone	100°C
Mittelzone	220°C
Austragszone	200°C

Außerdem wurden die Ausgangsstoffe nur auf ca. 100°C vorerwärmt.

Die mit dem so gewonnenen Polyurethan-Elastomeren hergestellten 25%igen Lösungen in vorstehend genannten Lösungsmittelgemisch enthalten viele unlösliche Bestandteile. Die daraus gegossenen Filme haben zwar praktisch die gleichen mechanischen Eigenschaften wie die im Beispiel 2a aufgeführten, sie haben jedoch eine sehr rauhe Oberfläche und enthalten viele Fremdkörper. Dieses Polyurethan-Elastomere ist für Beschichtungszwecke unbrauchbar.